

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registr. de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO (21) 474.666	(16) AI
	(22) FECHA DE PRESENTACION 30-October-1.978	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 27 49 329.4	(32) FECHA 4-11-77	(33) PAIS R.F.A.
---	-----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C; C08B; C08L	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCOHIL-SULFATO-BETAINAS QUE CONTIENEN FLUOR"
--

(71) SOLICITANTE (S) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT	(HOE 77/F 916)
--	-----------------

DOMICILIO DEL SOLICITANTE D-6230 Frankfurt/Main 80, República Federal Alemana
--

(72) INVENTOR (ES) Dr. Siegfried Billenstein y Dr. Winfried Ehrl

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	(P.-70.129)
---	-------------

1 La invención se refiere a alcohol-sulfato-betaínas que contienen flúor y a un procedimiento para su preparación.

5 Es conocida la preparación de sulfatoetil- o sulfatopropil-betaínas que no contienen flúor, que llevan en el átomo de nitrógeno un grupo alcohol de cadena más larga y dos grupos alcohol de cadena corta. Se obtienen tales compuestos, si la amina terciaria, que contiene un grupo alcohol de cadena más larga y dos grupos alcohol de cadena

10 corta, se hace reaccionar primeramente con etilenclorhidrina o con 3-cloro-1-propanol, y el cloruro de 2-hidroxitriálcohilamonio, formado de esta manera, se hace reaccionar con ácido clorosulfónico, pudiendo emplearse análogamente también el cloruro de 3-hidroxipropiltrialcohilamonio. Si se

15 intenta hacer reaccionar de igual manera trialcohilaminas, que contienen un radical alcohol o alqueno que contiene flúor, de cadena más larga (por ejemplo un radical 1,1,2,2-tetrahidroperfluorodecilo-1 o un radical 1,1,2-trihidro-

20 -perfluorodecenilo-2), se obtiene una mezcla de los compuestos más diversos, en parte polímeros, a partir de la cual pueden aislarse difícilmente sustancias individuales. Aparecen además dificultades, dado que las aminas que contienen flúor, hechas reaccionar por ejemplo con cloroetanol, se disuelven sólo insuficientemente en los disolventes que son adecuados para la sulfatación. Además es sabido hacer

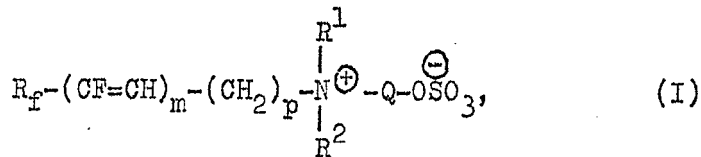
25

31108

1 reaccionar alcoholaminas terciarias que no contienen flúor,
 por ejemplo con la sal sódica de sulfato ácido de 1-cloro-
 butilo (4) con separación de NaCl para formar la sulfobe-
 taina.

5 En el caso de utilizarse este procedimiento con al-
 cohilaminas terciarias que contienen flúor, se comprueban
 no obstante malos rendimientos así como dificultades a cau-
 sa de la fácil descomponibilidad de los compuestos formados,
 con lo cual solamente pueden obtenerse productos muy impu-
 10 rificados.

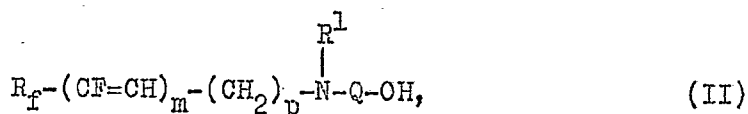
Objeto de la presente invención son alcohol-sulfa-
 to-betainas, que contienen flúor, de la fórmula



15 en donde R_F significa un radical perfluoroalcoholo con 3
 hasta 16, preferentemente 5 hasta 12 átomos de carbono, R^1
 significa un radical alcoholo con 1 hasta 4, preferentemen-
 te 1 ó 2 átomos de carbono, R^2 significa un radical alcoholo
 20 con 1 hasta 4, preferentemente con 1 ó 2 átomos de car-
 bono, Q significa los radicales alcoholeno $-CH_2CH_2-$ o $-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$,
 preferentemente el radical alcoholeno $-CH_2CH_2-$,
 m significa los números 0 ó 1, siendo p un número entero de
 1 hasta 4, preferentemente el número 2 hasta 4, si m es = 0,
 25 y siendo p el número 1, si m es = 1.

1 Son especialmente preferidos los compuestos de la fórmula (I), en los que R_f , R^1 , R^2 y Q tienen los significados o significados preferentes mencionados anteriormente y m es = 1 y p es = 1.

5 Objeto de la invención es además un procedimiento para la preparación de los compuestos descritos anteriormente, que se caracteriza porque se hace reaccionar a -30 hasta $+ 60^\circ\text{C}$ un compuesto de la fórmula



en donde R_f ; Q ; m y p tienen los significados mencionados anteriormente, primeramente con por lo menos un agente de sulfatación conocido en presencia de por lo menos un disolvente (a), que disuelve las aminas mencionadas anteriormente y no reacciona con el agente de sulfatación, después de eliminar el disolvente (a) el producto obtenido, disuelto en por lo menos un disolvente polar (b), es neutralizado con por lo menos un álcali conocido y después de ello se hace reaccionar la solución neutra a 40 hasta 130°C y a una presión de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 6 bares con un compuesto de la fórmula R_2Z , en donde Z es = Cl ; Br ; I o $-\text{OSO}_2\text{OR}^2$, y R^2 tiene el significado mencionado anteriormente.

25 Las aminas fluoradas utilizadas como compuestos de partida pueden prepararse por ejemplo según los procedi-

1 mientos descritos en la memoria de patente de los Estados Unidos 3.535.381, en la DE-OS 1.768.939 o en la DE-OS 2.141.542.

5 Como agentes de sulfatación son adecuados, por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado, soluciones de trióxido de azufre en ácido sulfúrico concentrado (oleum) así como especialmente ácido clorosulfónico y trióxido de azufre. Este último se emplea ventajosamente como adición gaseosa a gases inertes, tales como por ejemplo nitrógeno o aire. Estas
10 mezclas de gases pueden contener aproximadamente 0,5 hasta 10 % en volumen de SO_3 . La sulfatación se realiza ventajosamente a temperaturas comprendidas entre 0 y 30°C. La presión utilizada en tal caso no es crítica. Generalmente se trabaja a presión atmosférica, pero puede utilizarse también
15 una menor sobrepresión de hasta aproximadamente 2 bares. Es igualmente posible la utilización de una menor depresión de hasta aproximadamente 0,3 bares, si el disolvente (a) empleado no hierve todavía en las condiciones de reacción elegidas.

20 Disolventes (a) adecuados son hidrocarburos halogenados con 1 hasta 2 átomos de carbono, especialmente tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno; o hidrocarburos fluorados-clorados de 1 hasta aproximadamente 3 átomos de carbono, especialmente 1,1,2-trifluoro-1,2,2-
25 -tricloroetano; además especialmente acetonitrilo o dióxido

1 de azufre líquido. De los disolventes mencionados puede utilizarse tanto uno individual así como también varios en mezcla entre ellos.

5 Según la temperatura utilizada y los componentes de reacción empleados la sulfatación dura generalmente entre 1 y 10 horas. Un ligero exceso del agente de sulfatación sobre la cuantía calculada estequiométricamente es deseable en general.

10 El disolvente (a) se elige convenientemente de tal manera que la amina sulfatada sea ampliamente insoluble en él. Después de terminarse la reacción de sulfatación el producto insoluble resultante es separado por filtración, lavado con el disolvente (a) y secado convenientemente a presión reducida de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15 990 milibares y a temperatura algo elevada de 25 hasta aproximadamente 80°C.

20 El producto obtenido de esta manera es disuelto en un disolvente (b) polar y es neutralizado eventualmente con enfriamiento. Como disolventes (b) polares son adecuados por ejemplo:

25 Monoalcoholes alifáticos con 1 hasta 6 átomos de carbono, preferentemente metanol, etanol, isopropanol, n-butanol o eter-alcoholes alifáticos con 3 hasta 6 átomos de carbono, tales como dimetilglicol, etilglicol, butilglicol, diglicol, metildiglicol o glicol, o agua. De los menciona-

1 dos disolventes pueden emplearse tanto uno individual así
como también varios en mezcla entre ellos. Para la neutra-
lización se utilizan álcalis conocidos. Preferentemente hi-
dróxido de sodio, hidróxido de potasio o los alcoholatos de
5 sodio o de potasio de alcoholes alifáticos monovalentes con
1 hasta 4 átomos de carbono. Los hidróxidos se utilizan pre-
ferentemente disueltos en agua, y los alcoholatos se utili-
zan disueltos en el alcohol que forma el componente de al-
coholato. La neutralización se vigila con indicadores de
10 ácidos o de bases conocidos, tales como por ejemplo fenol-
ftaleína o naranja de metilo.

La solución neutralizada se hace reaccionar luego
a una temperatura de 40 hasta 130°C así como a una presión
de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 6 bares con agen-
tes de alcoholación conocidos. En tal caso se ajustan prefe-
15 rentemente la temperatura y la presión de tal manera que
hierve el disolvente (b) o la mezcla de disolventes.

Como agentes de alcoholación se emplean compuestos
de la fórmula R^2Z , en donde R^2 tiene el significado mencio-
20 nado anteriormente y Z es = Cl; Br; I o $-\text{OSO}_2\text{OR}^2$. Se emplean
preferentemente yoduro de metilo, cloruro de metilo así co-
mo sulfato de dimetilo. En el caso de agentes de alcoholación,
que son gaseosos a presión normal, tales como cloruro
de metilo, bromuro de metilo y cloruro de etilo, se utiliza
25 convenientemente presión elevada. El tiempo necesario para

1 la alcoholilación oscila, según la temperatura empleada y las
sustancias de partida empleadas, y generalmente está termi-
nada después de aproximadamente 2 hasta 4 horas. El agente
de alcoholilación se utiliza convenientemente en cantidades
5 estequiométricas, y a veces es ventajoso un ligero exceso.

Para algunos fines puede emplearse ya como tal la
solución resultante después de la alcoholilación, eventualmen-
te después de eliminar el agente de alcoholilación en exceso.
Si se desean las alcoholil-sulfato-betainas fluoradas, só-
lidas, puras, de la fórmula I, es separado el disolvente
10 (b) por destilación después de la alcoholilación, trabajándo-
se eventualmente a presión reducida y a temperatura lige-
ramente elevada (condiciones tal como se ha indicado ante-
riormente). O bien antes o después de la separación de una
15 cierta cantidad de disolvente (b), puede ser separado por
filtración el líquido remanente respecto de una parte de
las sales contenidas en él tales como cloruro de sodio, yoduro
de sodio o metilsulfato de sodio. Para la purificación
definitiva del producto bruto liberado del disolvente (b),
20 este producto es recristalizado en disolventes (c), tales
como por ejemplo metanol, etanol, isopropanol, agua o sus
mezclas. Si son idénticos los disolventes (b) y (c), la
primera recristalización se efectúa convenientemente ya en
la concentración por evaporación del disolvente (b), pudien-
do añadirse los componentes que faltan para lograr una mez-

25

31108

1 cla óptima para la recristalización.

5 El procedimiento conforme a la invención hace posi-
ble la preparación de alcohol-sulfato-betaínas, que contie-
nen flúor, de la fórmula I con buena pureza y con elevados
rendimientos. Los parámetros de procedimiento que han de
utilizarse hacen posible la realización del procedimiento
sin costosos sistemas de aparatos especiales. Los agentes
de sulfatación, de alcoholación y disolventes que han de
utilizarse son baratos y hacen posible un modo de trabajo
10 técnicamente no complicado y económicamente interesante.

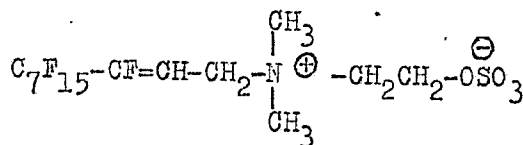
15 Las alcohol-sulfato-betaínas, que contienen flúor,
de la fórmula I conformes a la invención se distinguen por
una elevada actividad tensioactiva. Juntamente con la com-
patibilidad con agentes tensioactivos catiónicos, no ióni-
cos o aniónicos son adecuados para su utilización en la pre-
paración de dispersiones de politetrafluoroetileno, espe-
cialmente de dispersiones de politetrafluoroetileno con pe-
so molecular bajo o medio (las llamadas ceras de politetra-
fluoroetileno), como agentes de igualación para ceras, como
20 reforzadores de limpieza en la limpieza química así como
especialmente como componentes de mezcla en agentes extin-
tores de incendios.

Los ejemplos siguientes han de explicar más deta-
lladamente la invención:

1 Ejemplo 1

496 g de (N-1,1,2-trihidróperfluorodecenil-2-)-N-
 -metiletanolamina son disueltos en un litro de tetracloruro
 de carbono (a) y se introducen en la solución en el espacio
 5 de 2 horas con agitación y atemperación a 30°C 165 litros
 de una mezcla de aire y de trióxido de azufre, que contiene
 9 % en volumen de SO₃. El éster ácido de ácido sulfúrico
 que se ha formado se separa en tal caso en forma de sustan-
 cia sólida. Es separado por filtración, secado a 20 miliba-
 10 res y 50°C, a continuación es disuelto en un litro de iso-
 propanol (b) y neutralizado con 127 g de una solución al
 30 % de metilato de sodio en peso en metanol. A la solución
 neutra se añaden 126 g de sulfato de dimetilo, se agita du-
 rante 4 horas a 60°C y a continuación se filtra a aproxima-
 15 damente 50°C. El filtrado es enfriado a 0°C, la sustancia
 sólida precipitada es separada por filtración y recristali-
 zada en isopropanol (c). En tal caso son aislados 478 g de
 producto de la fórmula abajo mencionada, que corresponde a
 un rendimiento de 81 % del valor teórico. El análisis ele-
 20 mental proporcionó los siguientes valores (valores teóricos
 calculados entre paréntesis):

C 27,9 % (28,4 %), H 2,1 % (2,2 %), N 2,4 % (2,4 %), S 5,2 %
 (5,4 %). Esto corresponde a la fórmula



25

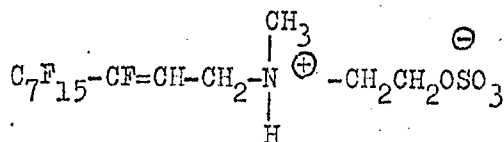
31108

Ejemplo 2

Se trabaja tal como está descrito en el ejemplo 1, pero en lugar del sulfato de dimetilo se añaden 142 g de yoduro de metilo. Después de la recristalización se obtienen 348 g, correspondientes a un rendimiento de 67 % del valor teórico, de un compuesto, cuyos valores determinados en el análisis elemental así como sus espectros de IR y RMN coinciden con el producto que se obtuvo en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

a) 496 g de (N-1,1,2-trihidroperfluorodecenil-2-)-N-metiletanolamina son disueltos en 0,5 litros de acetonitrilo (a) y se añaden gota a gota en el espacio de 30 minutos a 30 hasta 40°C con agitación 116,5 g de ácido clorosulfónico. Después de ello se filtra y la torta de filtración obtenida es lavada 2 veces en cada caso con 100 ml de acetonitrilo y a continuación secada a 20 milibares y 50°C. Se obtienen de esta manera 507 g, correspondientes a un rendimiento de 88 % del valor teórico, de la sal interna del sulfato de etanolamina de la siguiente fórmula:



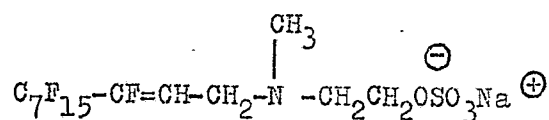
El análisis elemental proporcionó los siguientes valores (valores teóricos entre paréntesis):

C 26,6 % (26,9 %); H 2,2 % (1,6 %); S 5,6 % (5,5 %); N 2,4 %

1 (2,4 %); Cl < 0,1 % (0 %).

5 b) 507 g del producto de sulfatación obtenido tal como está descrito anteriormente son disueltos en 1,35 litros de isopropanol (b) y neutralizados con agitación con 38,8 g de una solución acuosa al 50 % en peso de hidróxido de sodio. Después de ello se calienta durante algunos minutos a 60°C y a continuación se filtra a 50°C y el filtrado obtenido se concentra hasta dejar 1/4 de su volumen. Después de enfriar el filtrado concentrado a 0°C, los cristales resultantes son filtrados con succión y secados. Se obtienen 412 g, correspondientes a 79 % del valor teórico, de un compuesto de la fórmula siguiente:

10



El análisis elemental proporcionó los siguientes valores (valores teóricos entre paréntesis):

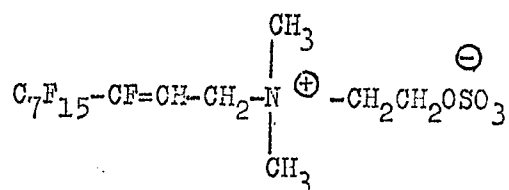
C 25,4 % (25,9 %); H 2,2 % (1,7 %); N 2,2 % (2,3 %); Na 3,6 % (3,8 %); S 5,0 % (5,3 %); Cl < 0,1 % (0 %).

20 c) 412 g del producto de sulfatación neutralizado, que se obtuvo tal como está descrito en b), son disueltos en 500 ml de isopropanol (b) y se añaden gota a gota en el espacio de 30 minutos con agitación 94 g de sulfato de dimetilo. A continuación se lleva a ebullición a reflujo durante 4 horas y luego se filtra a 50°C. Después de enfriar

25

1 el filtrado a 0°C el producto depositado es separado por
 filtración y secado a 20 milibares y a 50°C. Se obtienen
 250 g, correspondientes a 62 % del valor teórico de un com-
 puesto de la fórmula:

5



1 10

El análisis elemental proporcionó los siguientes
 valores (valores teóricos entre paréntesis):

C 28,1 % (28,4 %); H 2,2 % (2,2 %); N 2,4 % (2,4 %);

S 5,2 % (5,4 %).

Ejemplo 4

15

Se emplea una (N-1,1,2-trihidroperfluoroalquenil-2)-
 -N-metiletanolamina, cuyo radical alcoholo perfluorado R_F
 consta de una mezcla de diferentes alcoholos perfluorados
 con la siguiente composición:

41 % en peso de C₅F₁₁-

40 % en peso de C₇F₁₅-

20.

14 % en peso de C₉F₁₉-

5 % en peso de C₁₁F₂₃-.

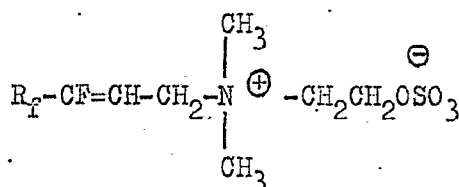
946 g del compuesto descrito anteriormente con un
 índice de amina de 20,2 son disueltos en 1,6 litros de te-
 tracloruro de carbono (a) y se introducen durante 2 horas

25

31108

1 a 20°C y a presión atmosférica 165 litros de una mezcla de
 aire y SO₃, que contiene 9 % en volumen de SO₃, separándose
 en forma de sustancia sólida el éster ácido de ácido sulfú-
 rico formado. Después de filtrar y secar a 20 milibares y
 5 50°C, el producto sólido es disuelto en 1,5 litros de meta-
 nol (b) y se neutralizan 570 g de una solución metanólica
 al 30 % en peso de metilato de sodio. A la solución neutra-
 lizada se añaden gota a gota a continuación con agitación y
 ebullición a reflujo 250 g de sulfato de metilo y luego se
 10 calientan durante 4 horas a 60°C. Después de separar por
 evaporación el disolvente a aproximadamente 80°C, se seca a
 20 milibares y 50°C. Se obtienen 1.085 g de un producto,
 que contiene 123 g de metilsulfato de sodio (= 11,4 % en pe-
 so). Una muestra de este producto es purificada según el
 15 método de cromatografía en columna descrito más adelante. La
 cantidad de alcohol-sulfato-betaínas que contienen flúor,
 puras, corresponde a 85 % del valor teórico. La mezcla de
 compuestos obtenida corresponde a la fórmula

20



en donde R_f corresponde a la mezcla de grupos alcoholo per-
 fluorados descritos anteriormente.

25

31108

1 Ejemplo 5

5 Se trabaja tal como en el ejemplo 4, pero en lugar de la mezcla de aire y SO_3 y del tetracloruro de carbono, se utilizan 232 g de ácido clorosulfónico y 1,5 litros de cloroformo (a). Después de separar por evaporación el disolvente y secar se obtienen 1.100 g de producto, que contiene 125 g de metilsulfato de sodio. La cantidad de la mezcla de las alcohol-sulfato-betaínas que contienen flúor, purificadas, determinada por cromatografía en columna, con
10 la fórmula indicada en el ejemplo 4, corresponde a 84 % del valor teórico.

Ejemplo 6

15 948 g de (N-1,1,2-trihidroperfluoroalquenil-2)-N-metiletanolamina (índice de amina 20,2), en donde el radical perfluoroalquenilo representa la misma mezcla de alcoholes perfluorados que está descrita en el ejemplo 4, son disueltos en 1,5 litros de cloroformo (a) y se añaden gota a gota a 30°C con agitación 232 g de ácido clorosulfónico.

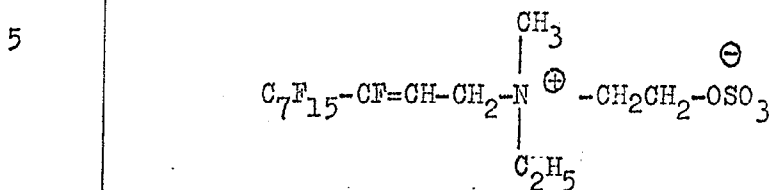
20 A continuación se calienta lentamente a ebullición y se lleva a ebullición a reflujo durante una hora para expulsar el cloruro de hidrógeno gaseoso formado. Después de separar por evaporación el cloroformo a 20 milibares y 50°C el producto disuelto en 660 g de isopropanol (b), es neutralizado con 166 g de una solución acuosa al 50 % en
25 peso de hidróxido de sodio y mezclado en el espacio de apro

1 ximadamente 30 minutos con agitación con 250 g de sulfato
de dimetilo. A continuación se mantiene a 60°C durante cua-
tro horas, después de ello se enfría a temperatura ambiente
y se añaden 577 g de agua. Se obtiene de esta manera una so-
5 lución en agua/isopropanol, la cual tiene un contenido de
sustancia sólida de 50 % en peso. La sustancia sólida cons-
ta de 12 % en peso de metilsulfato de sodio y de 88 % en
peso de una mezcla de alcohol-sulfato-betainas, que contie-
nen flúor, de la fórmula indicada en el ejemplo 4. El con-
10 tenido de alcohol-sulfato-betainas, que contienen flúor,
fue determinado mediante cromatografía en columna.

Ejemplo 7

15 515 g de (N-1,1,2-trihidroperfluorodecenil-2-)-N-
-etil-etanolamina son disueltos en 1 litro de tetracloruro
de carbono (a), y se introducen con agitación a 30°C duran-
te 2 horas 165 litros de una mezcla de aire y SO₃, que con-
tiene 9 % en volumen de SO₃, separándose en forma de sus-
tancia sólida el éster ácido de ácido sulfúrico formado.
Después de filtrar y secar a 20 milibares y 50°C, el produc-
20 to sólido es disuelto en un litro de isopropanol (b) y neu-
tralizado con 180 g de una solución metanólica de metilato
de sodio al 30 % en peso. Después de añadir 126 g de sulfa-
to de dimetilo en el espacio de aproximadamente 30 minutos,
se agita durante otras 4 horas a 60°C, a continuación se
25 filtra a 50°C y el filtrado es enfriado a 0°C, precipitán-

1 dese un producto cristalino, La sustancia sólida precipitada es separada por filtración y recristalizada en isopropanol (c). Se obtienen 450 g, correspondientes a 74 % del valor teórico, de un producto con la siguiente fórmula:



10 El análisis elemental proporcionó los siguientes valores (valores teóricos entre paréntesis):

C 29,3 % (29,6 %); H 2,4 % (2,5 %); N 2,3 % (2,3 %);

S 5,2 % (5,3 %).

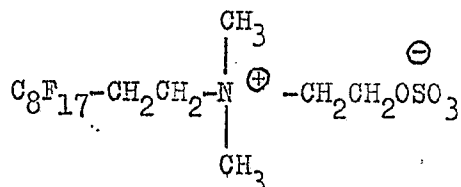
Ejemplo 8

15 520 g de (N-1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecil-)-N-metil-etanolamina son disueltos en un litro de tetracloruro de carbono (a), y se introducen en la solución en el espacio de dos horas a 30°C 165 litros de una mezcla de aire y SO₃, que contiene 9 % en volumen de SO₃, separándose en forma de sustancia sólida el éster ácido de ácido sulfúrico.

20 Después de filtrar y secar a 20 milibares y 50°C, el producto sólido es disuelto en un litro de metanol (b) y neutralizado con 180 g de una solución metanólica al 30 % en peso de metilato de sodio. A esta solución se añaden en el espacio de 30 minutos 126 g de sulfato de dimetilo y a continuación se agita durante otras 4 horas a 60°C, después

25

1 se filtra a 50°C y el filtrado es enfriado a 0°C. La sus-
 tancia sólida precipitada en tal caso es separada por fil-
 tración y recristalizada en isopropanol (c). Se obtienen
 522 g, correspondientes a 85 % del valor teórico, de un
 5 compuesto de la siguiente fórmula:



10 El análisis elemental proporcionó los siguientes
 valores (valores teóricos entre paréntesis):
 C 27,4% (27,3 %); H 2,5 % (2,3 %); N 2,2 % (2,3 %); S 5,0 %
 (5,2 %).

15 La purificación de las alcohol-sulfato-betainas,
 que contienen flúor, de la fórmula I respecto de impurifi-
 caciones mediante cromatografía en columna se realiza tal
 como sigue:

20 Un tubo de vidrio dispuesto verticalmente con un
 diámetro interior de 30 mm está cerrado en su extremo in-
 ferior con una frita de vidrio. El tubo se llena en una al-
 tura de 130 mm con aproximadamente 30 g de un gel de sílice
 con un tamaño de granos de 0,1 - 0,2 mm, que contiene apro-
 ximadamente 6 % de agua (por ejemplo el tipo MN de la firma
 Macherey y Nagel). Como muestra se pesan 300 hasta 500 mg
 25 de la sulfobetaina que ha de purificarse y son disueltos

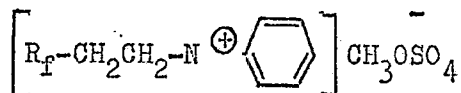
1 en 5 ml de metanol "pro analysi", se cargan en la columna
 llena con gel de sílice y después se lavan posteriormente
 con más metanol "pro analysi". Los primeros 150 ml de so-
 5 lución metanólica, que salen por abajo de la columna, son
 recogidos, concentrados a sequedad por evaporación, reco-
 gidos de nuevo en metanol y filtrados a través de una fri-
 ta de vidrio, que había sido recubierta con masa de flócu-
 los de filtración. El filtrado es concentrado por evapora-
 ción y secado durante 60 minutos a 105°C en aire. El pro-
 10 ducto obtenido de esta manera representa prácticamente la
 cantidad total de la sulfobetaina obtenida en la muestra.
 Un control de la sulfobetaina, obtenida de esta manera, en
 lo que se refiere a pureza y composición química es posi-
 ble por medio de espectros de IR o RMN así como por medio
 15 de cromatografía en capa delgada.

De las alcohol-sulfato-betainas fluoradas de la
 fórmula I, preparadas conforme a los ejemplos 1 y 3 c fue-
 ron determinados los siguientes espectros de RMN:

20 Espectros de RMN- H^1 en D_3CO_2 (con tetrametilsilano como patrón interno)

$\delta_{CF} = \underline{CH} - CH_2 - N$	6,43 ppm	$J_{FCCH} = 31 \text{ Hz}$	$J_{HCCH} = 8 \text{ Hz}$	(1H)
$\delta_{CF} = CH - \underline{CH_2} - N$	4,46 ppm	$J_{HCCH} = 8 \text{ Hz}$		(2 H)
δ_{CH_3}	3,34 ppm			(6 H)
$\delta_{N-CH_2-CH_2-O}$	3,64 ppm	$J_{HCCH} = 5 \text{ Hz}$		(2 H)
25 $\delta_{N-CH_2-\underline{CH_2}-O}$	4,06 ppm	$J_{HCCH} = 5 \text{ Hz}$		(2 H)
31108	(1 ppm = 60 Hz)			

1 Como ejemplo de la buena actividad tensioactiva
de los compuestos conformes a la fórmula I se indica a con-
tinuación una medición comparativa de la tensión superficial
del compuesto conforme a la invención según el ejemplo 1 en
5 comparación con un agente tensioactivo, que contiene flúor,
usual en el mercado, con la fórmula



1 10 en donde R_f es una mezcla de radicales alcohilo perfluora-
dos con 6 hasta 12 átomos de carbono. La medición se efec-
tuó según el método de rotura de anillo (DIN proyecto 53914)
en las soluciones acuosas de las sustancias a 20°C. La ten-
sión superficial está indicada en mN/m, y la concentración
15 del agente tensioactivo lo está en gramos por litro (g/l).

Además se determinó la compatibilidad con agentes
tensioactivos aniónicos y catiónicos. En la tabla que se da
abajo están indicados los valores medidos, significando un
signo más "compatibilidad" y un signo menos "incompatibili-
dad".

20

25

31108

1
5
10
15
20
25
31108

TABLA

Agente tensioac- tivo	Carácter electro químico	Tensión superficial con concentración				Compatibilidad con otros agentes ten- sioactivos	
		1 g/l	0,3 g/l	0,1 g/l	0,03 g/l	aniónicos	catiónicos
Conforme al ejem- plo 1	anfótero	18,8	19,1	19,1	20,1	+	+
Usual en el comer- cio tal como está descrito anterior- mente	catiónico	22,0	35,0	46,0	56,0	-	+

1

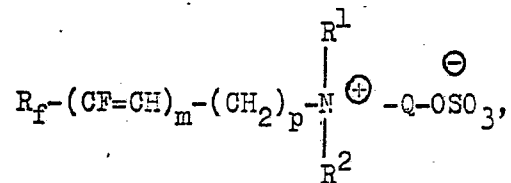
REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para la preparación de alcohol-sulfato-betainas que contienen flúor, de la fórmula:

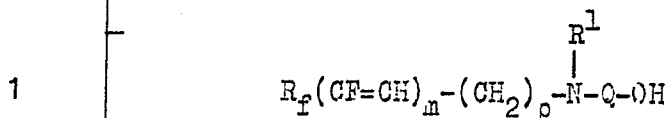


15

en donde R_f significa un radical perfluoroalcoholo con 3 hasta 16 átomos de carbono, R^1 significa un radical alcoholo con 1 hasta 4 átomos de carbono, R^2 significa un radical alcoholo con 1 hasta 4 átomos de carbono, Q significa los radicales alcoholeno $-CH_2CH_2$ o $-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-$, m significa los números 0 ó 1, siendo p un número entero de 1 hasta 4, si $m = 0$, y siendo p el número 1, si m es = 1, procedimiento que se caracteriza porque se hace reaccionar a -30 hasta $+ 60^{\circ}C$ un compuesto de la fórmula

20

25



en donde R_f , R^1 , Q , m y p tienen los significados mencionados antes, primeramente con un agente de sulfatación conocido en presencia de por lo menos un disolvente (a), que disuelve la amina mencionada anteriormente y que no reacciona con el agente de sulfatación, después de eliminar el disolvente (a), el producto obtenido disuelto en por lo menos un disolvente polar (b), es neutralizado con por lo menos un álcali conocido, y después de ello se hace reaccionar la solución neutra a 40 hasta 130°C a una presión de aproximadamente 1 hasta 6 bares con un compuesto de la fórmula R^2Z , en donde Z es = Cl, Br, I o $-OSO_2OR^2$ y R^2 tiene el significado mencionado antes.

15 2^a .- Procedimiento según la reivindicación 1^a , que se caracteriza porque como agente de sulfatación se utilizan trióxido de azufre o ácido clorosulfónico.

3^a .- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a , que se caracteriza porque la sulfatación se realiza a 0 hasta 30°C.

20 4^a .- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a hasta 3^a , que se caracteriza porque en la sulfatación se utilizan uno o varios de los siguientes disolventes (a): tetracloruro de carbono; cloroformo; cloruro de metileno; 1,2,2-tricloro-1,1,2-trifluoroetano; acetonitrilo; dióxido de azufre líquido.

1 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
hasta 4ª, que se caracteriza porque como disolvente polar
(b) se utiliza por lo menos uno de los siguientes compues-
5 tos: monoalcoholes alifáticos con 1 hasta 6 átomos de car-
bono; éter-alcoholes alifáticos con 3 hasta 6 átomos de
carbono; glicol o agua.

 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
hasta 7ª, que se caracteriza porque como álcali se utili-
za por lo menos uno de los siguientes compuestos: alcoho-
10 latos de monoalcoholes alifáticos con 1 hasta 4 átomos de
carbono o hidróxidos de sodio o de potasio.

 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
hasta 6ª, que se caracteriza porque la solución neutra se
hace reaccionar con yoduro de metilo, cloruro de metilo o
15 sulfato de dimetilo.

 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
hasta 7ª, que se caracteriza porque en la reacción con un
compuesto de la fórmula R^2Z la temperatura y presión se
ajustan de tal manera que hierve el disolvente polar (b).

20 9ª.- Procedimiento para la preparación de alcohol-
-sulfato-betaínas que contienen flúor.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

1

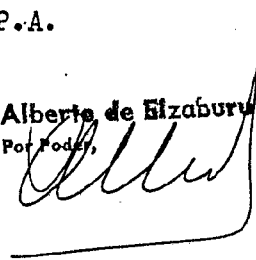
Esta Memoria consta de VEINTICUATRO hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24. ABR. 1979

P.A.

5

Alberto de Bizaburu
Por Poder,



10

15

20

25

19049